

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-063343

(43)Date of publication of application : 26.02.2004

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/64

(21)Application number : 2002-221878

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 30.07.2002

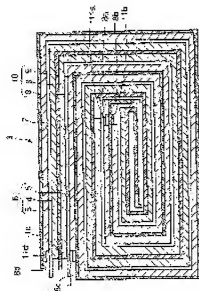
(72)Inventor : MIZOKAWA SUSUMU
NAKANISHI KAZUHIKO
HASHIMOTO MINORU

(54) LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium ion secondary battery preventing an accident such as the generation of heat of high temperature caused by the short-circuit between a positive electrode and a negative electrode positioned at least at either a winding start end or a winding finish end of a group of electrodes.

SOLUTION: A group of electrodes 3 is formed by winding a positive electrode 10 having an active material layer 9 on a collector 8, and a negative electrode 6 having an active material layer 5 on a collector 4 through a separator 7 therebetween, and insulating coating films 11a, 11b, 11c, 11d prepared by binding the powder having the heat-proof characteristic of 500°C or more with a binder resin are fixed to a part or the whole of an exposed face opposite to the other electrode, of at least one of the collectors at the positive and negative electrode parts positioned at the winding start end part and the winding finish end part of the group of electrodes 3.



Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 06:24 22 JST 06/24/2008

Dictionary: Last updated 05/30/2008 / Priority: 1. Electronic engineering / 2. Chemistry / 3. Manufacturing/Quality

FULL CONTENTS

[Claim(s)]

[Claim 1]

It has the electrode group which intervened the separator among them and wound the negative electrode in which the active material layer was formed around the plus terminal which formed the active material layer in the charge collector, and the charge collector,

Said electrode group begins to wind and it sets to a part for an end and said positive/negative polar zone which winds and is located in an end end. The rechargeable lithium-ion battery characterized by fixing the insulating film by which the fine particles which have the heat-resisting property of 500 degrees C or more were bound with binder resin to some or all of the exposure side in at least one charge collector.

[Claim 2]

Said fine particles are rechargeable lithium-ion batteries according to claim 1 characterized by being at least one inorganic substance fine particles chosen from alumina, silica, zeolite, and titanium oxide.

[Claim 3]

Said fine particles are rechargeable lithium-ion batteries according to claim 1 or 2 characterized by mean particle diameter being 30 micrometers or less.

[Claim 4]

There is no Claim 1 characterized by said binder resin being 5-35 to said fine particles 100 at a weight rate, and the mixed ratio of said fine particles which constitute said insulating film, and said binder resin is the rechargeable lithium-ion battery of a description 3 either.

[Claim 5]

There is no Claim 1 characterized by being 5 micrometers or more and below the thickness of said active material layer, and said insulating film is the rechargeable lithium-ion battery of a description 4 either.

[Claim 6]

There is no Claim 1 characterized by a spherical thing, and said fine particles are the rechargeable lithium-ion batteries of a description 5 either.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to a rechargeable lithium-ion battery.

[0002]

[Description of the Prior Art]

The substance in which a dope and a dedope are possible is used for a rechargeable lithium-ion battery for a lithium ion like a carbon material as the negative electrode. A lithium multiple oxide like a lithium Cobalt multiple oxide is used for a plus terminal, and cell voltage is high, and it has high energy density, and has the further excellent cycle characteristic.

[0003]

[said rechargeable lithium-ion battery, for example, a square-shaped rechargeable lithium-ion battery,] The plus terminal in which the active material layer was formed to both sides of the band-like positive electrode current collector, and the negative electrode in which the active material layer was formed to both sides of the band-like negative electrode collector are wound through a separator like a polyethylene film, and it is considered as an electrode group, and has the structure stored in the container where [of this electrode group] an insulator is laid up and down. In addition, in order to prevent lithium depositing at the time of charge and producing a short circuit inside, it is common to enlarge the width and length of the negative electrode which intervene and counter a plus terminal in a separator.

[0004]

In the portion around which said electrode group begins to wind and which an end, and the exposure side of the charge collector of a plus terminal and the active material layer of the negative electrode which winds and is located at least in one side of an end end counter through a separator in such a rechargeable lithium-ion battery although it is a very rare case These positive/negative pole penetrated the separator, the short circuit was produced, and there was a problem which results in hot generation of heat.

[0005]

The result of this invention persons having disassembled the secondary battery which resulted in said generation of heat, and having investigated the exothermic portion, A crack occurs in a thin separator by a certain cause, a small internal short circuit breaks out between the exposure side of the charge collector of a plus terminal, and the active material layer of the negative electrode, a separator is further damaged by the joule generation of heat, big current flows, and it came to be presumed that it resulted in generation of heat. Such generation of heat has the danger of reaching high temperature to the extent that aluminum which is the collector material of a plus terminal is also dissolved, and inflicting a burn on a battery user.

[0006]

In the rechargeable lithium-ion battery, even if the accident which results in generation of heat is very rare, for the user, it is anxious for it being serious and avoiding beforehand.

[0007]

By the way, it has the rolled electrode object which the plus terminal and the negative electrode to which the electrode mixture was applied so that the length of the negative electrode which counters a plus terminal to rear surface both sides of a band-like metallic foil might become larger than this plus terminal are made to counter JP,H7-130389,A through a separator, and is wound. Since said covering portion is maintainable in the state where contact with the exterior was severed, by covering the insulating resin of the non-countering

portion of the negative electrode or the plus terminal in which a winding electrode object begins to wind around, and/or it winds around, and is finally located insoluble to an electrolytic solution at least in part, A nonaqueous electrolyte secondary battery like the rechargeable lithium-ion battery which held in the state where it hardly participates in a reaction with the lithium ion in an electrolytic solution at the time of charge of a battery, and prevented diffusion of the lithium ion to said covering portion is indicated.

[0008]

between the negative electrodes and the plus terminals in which a winding electrode object begins to wind around, and/or it winds around in such a nonaqueous electrolyte secondary battery, and is finally located -- for example, -- the separator by a foreign substance like a comparatively big electrode piece and an insulating resin film run -- etc. -- a short circuit may be produced Since said film was made with insulating resin at this time, it fused by joule generation of heat accompanying said short circuit, and was lost by that insulating function, the separator was also damaged simultaneously, and there was a problem which results in an exothermic accident which big current flowed through and mentioned above.

[0009]

In the battery which equipped JP,H10-241655,A with the separator which intervenes between a plus terminal, the negative electrode, and these on the other hand The battery which fixed the insulating material particle aggregate layer which consists of a binder which combines an insulating material particle with the specific surface area of at least specification [either] of the active material layer of said plus terminal and the active material layer of said negative electrode and these particles, and formed the separator is indicated.

[0010]

[Problem to be solved by the invention]

This invention tends to offer the rechargeable lithium-ion battery which can prevent beforehand the accident which results in hot generation of heat, even if an electrode group begins to wind and a short circuit arises between an end, the plus terminal which winds and is located at least in one side of an end end, and the negative electrode.

[0011]

[Means for solving problem]

The rechargeable lithium-ion battery concerning this invention is equipped with the electrode group which intervened the separator among them and wound the negative electrode in which the active material layer was formed around the plus terminal which formed the active material layer in the charge collector, and the charge collector,

Said electrode group begins to wind and it sets to a part for an end and said positive/negative polar zone which winds and is located in an end end. It is characterized by fixing the insulating film by which the fine particles which have the heat-resisting property of 500 degrees C or more were bound with binder resin to some or all of the exposure side that counters the pole of another side in at least one charge collector.

[0012]

[Mode for carrying out the invention]

This invention is explained in detail hereafter.

[0013]

The rechargeable lithium-ion battery of this invention is equipped with the electrode group which intervened

the separator among them and wound the negative electrode in which the active material layer was formed around the plus terminal which formed the active material layer in the charge collector, and the charge collector. This electrode group is stored with nonaqueous electrolyte by exterior member like metal armor cans, for example.

[0014]

Said electrode group begins to wind and the insulating film by which the fine particles which have the heat-resisting property of 500 degrees C or more were bound with binder resin to some or all of the exposure side in at least one charge collector is fixed in a part for an end and said positive/negative polar zone which winds and is located in an end end. Here, a part of exposure side means including at least the field which counters the pole of another side.

[0015]

Next, said plus terminal, the negative electrode, a separator, a nonaqueous electrolyte, and an insulating film are explained.

[0016]

1) Plus terminal

This plus terminal has the structure in which the active material layer containing an active material and a binder was formed to both sides of the charge collector. In addition, a plus terminal may be the structure where one side of the charge collector was made to support a positive-active-material layer.

[0017]

As said charge collector, aluminum foil, an aluminum mesh, etc. can be mentioned, for example.

[0018]

As said active material, a lithium multiple oxide with high energy density is desirable. Specifically, it is LiCoO_2 , LiNiO_2 , and $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (however, $[x]$). It differs in the state of charge of a battery, and is usually $0 < x < 1$ and $0.7 < y < 1.0$. $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$ (however, x, y , and z express the number of $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, and $0.001 \leq z \leq 0.10$ respectively.) are mentioned. A lithium multiple oxide Carbonate, nitrate, the oxide, or hydroxide of lithium, It can obtain by carrying out preferential grinding of carbonate, such as Cobalt, manganese, or nickel, nitrate, an oxide, or the hydroxide by predetermined composition, and calcinating it at the temperature of 600-1000 degrees C under oxygen environment.

[0019]

As said binder, polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVdF), an ethylene propylene diene copolymer (EPDM), styrene-butadiene rubber (SBR), etc. can be used, for example.

[0020]

In said positive-active-material layer, it permits containing electric conduction agents, such as acetylene black, carbon black, and graphite, for example.

[0021]

2) Negative electrode

This negative electrode has the structure in which the active material layer containing an active material and a binder was formed to both sides of the charge collector. In addition, the negative electrode may be the structure where one side of the charge collector was made to support a negative electrode active material layer.

[0022]

As said charge collector, foil or a mesh of copper and nickel etc. can be mentioned, for example.

[0023]

[said active material / lithium / that what is necessary is just a dope and the thing which can be dedoped]

For example, the burning body (what calcinated phenol resin etc. at a suitable temperature and was carbonized) of graphite, corks, pyrolytic carbon (a petroleum coke, a pitch coke, needle coke, etc.), and an organic polymer compound or polyacetylene, polypyrrole, etc. are raised.

[0024]

As said binder, it is desirable to contain binders, such as polytetrafluoroethylene, poly vinylidene fluoro RAIDO, an ethylene propylene diene copolymer, styrene-butadiene rubber, and carboxymethylcellulose, for example.

[0025]

3) Separator

As this separator, a polyethylene porosity film, a polypropylene porosity film, etc. which have a thickness of 20-30 micrometers, for example can be used.

[0026]

4) Nonaqueous electrolyte

This nonaqueous electrolyte has the composition which dissolved the electrolyte with the nonaqueous solvent.

[0027]

As an electrolyte, for example Lithium perchlorate (LiClO_4), 4 fluoridation lithium borate (LiBF_4), 6 fluoridation phosphoric acid lithium (LiPF_6), 6 fluoridation arsenic acid lithium (LiAsF_6), Trifluoro methansulfonic acid lithium (LiCF_3SO_3), $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, lithium bis[5-fluoro 2 *****- 1-benzene sulfonate (2-)] borate, etc. can be used.

[0028]

As a nonaqueous solvent, for example Gamma-butyrolactone, ethylene carbonate, Propylene carbonate, diethyl carbonate, methylethyl carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane, a methyl sulfolane, acetonitrile, propyl nitrile, anisole, acetate, propionic acid ester, etc. can be used, and two or more kinds may use it, mixing.

[0029]

As for the concentration of said electrolyte in said nonaqueous solvent, it is desirable to carry out 0.5mol / more than L.

[0030]

5) An insulating film

This insulating film has the structure which the fine particles which have the heat-resisting property of 500 degrees C or more bound with binder resin.

[0031]

As said fine particles, at least one inorganic substance fine particles chosen, for example from alumina, silica, zeolite, and titanium oxide can be mentioned.

[0032]

As for said fine particles, it is desirable for 30 micrometers or less of mean particle diameter to be 0.005-5 micrometers more preferably. When the mean particle diameter of said fine particles exceeds 30

micrometers, there is a possibility that formation of the comparatively thin insulating film for which it was suitable when formation of the insulating film in a spreading process produced about [becoming difficult] and an electrode group may become difficult.

[0033]

In using a thing spherical as said fine particles, it becomes possible to aim at fluid improvement in coating slurry, and wear prevention of a coater. Alumina, silica, etc. are marketed as these spherical fine particles.

[0034]

As said binder resin, polyvinylidene fluoride (PVdF), polytetrafluoroethylene (PTFE), an ethylene propylene diene copolymer (EPDM), styrene-butadiene rubber (SBR), etc. can be used, for example.

[0035]

As for the mixed ratio of said fine particles which constitute said insulating film, and said binder resin, it is desirable that said binder resin is 5-35 to said fine particles 100 at a weight rate. When the mixed ratio of said binder resin is made into less than five, the spreading nature at the time of forming said insulating film with a spreading means falls, the intensity of said insulating film falls, or there is a possibility that the stability of said insulating film to the exposure side of said charge collector may fall. on the other hand -- the mixing ratio of said binder resin -- if a rate exceeds 35, the amount of binder resin occupied on said insulating film will increase too much -- positive/negative -- polarization -- simplistic -- there is a possibility that it may become difficult to prevent melting of the insulating film by joule generation of heat by which it is accompanied, and damage.

[0036]

As for said insulating film, it is desirable to have the thickness below 5 micrometers or more and the thickness of said active material layer. if the thickness of said insulating film shall be less than 5 micrometers -- spreading dispersion -- between positive/negative poles -- simplistic -- there is a possibility that it may become difficult to prevent melting of the insulating film by joule generation of heat by which it is accompanied, and damage. On the other hand, when the thickness of said insulating film exceeds the thickness of an active material layer, it interferes with the winding operation for producing an electrode group, or there is a possibility that the rate of occupying in the electrode group of these active material layers may fall. The thickness of said most desirable insulating film is 20-60 micrometers.

[0037]

Said insulating film is formed, for example by the following methods.

[0038]

While adding and agitating said fine particles and said binder resin to a suitable solvent, for example, N-methyl pyrrolidone, and dissolving said binder resin, a binder resin solution is made to distribute said fine particles, and coating slurry is prepared. It continues, and after said electrode group's beginning to roll coating slurry, and carrying out a spray to an end, and some or all of an exposure side in at least one [which winds and is located in an end end] charge collector for said positive/negative polar zone or carrying out brush coating, it dries, and an insulating film is formed and it fixes.

[0039]

In addition, in order to aim at reduction of the number of manufacturing processes, production of said plus terminal or the negative electrode is faced. It is desirable to apply to the exposure side of a charge collector the coating slurry which continues at the process which applies the coating slurry which contains an active

material and a binder in a charge collector, and contains said fine particles and binder resin with a spray method, to dry these coating films after that, and to form an active material layer and an insulating film.

[0040]

Next, with reference to [drawing 1](#) and [drawing 2](#), the rechargeable lithium-ion battery concerning this invention, for example, a square-shaped rechargeable lithium-ion battery, is explained.

[0041]

The armor can 1 made from nothing, for example, aluminum, in the closed-end rectangle tubed which consists of metal serves as a positive pole terminal, for example, and the insulating film 2 is arranged at the bottom inside. The electrode group 3 is stored in said armor can 1. [this electrode group 3] Drawing 1 With the negative electrode 6 of structure and the separator 7 which formed the active material layer 5 in both sides of a charge collector 4 like copper foil as shown in [drawing 2](#), and after [for example,] winding spirally the plus terminal 10 of the structure in which the active material layer 9 was formed to both sides of a charge collector 8 like aluminum foil so that said plus terminal 10 may be located in the outermost circumference, it produces by carrying out press forming to the shape of flat. In addition, it is begun to roll said negative electrode 6, and the active material layer 5 is formed only in the external surface of said charge collector 4 in near an end. Moreover, it winds, the active material layer 9 is formed only in the inside of said charge collector 8 in near an end end, and said plus terminal 10 touches the inside of said armor can 1, and directly in the charge collector 8 external-surface portion of this part.

[0042]

Said electrode group 3 begins to wind and the charge collectors 4 and 8 of an end, said negative electrode 6 which winds and is located in an end end, and a plus terminal 10 are exposed, without the active material layers 5 and 9 being formed by neither. The insulating films 11a, 11b, 11c, and 11d to which the fine particles which have the heat-resisting property of 500 degrees C or more were bound with binder resin are being fixed to the exposure sides [in the charge collector 8 of said plus terminal 10 / 8a, 8b, 8c, and 8d] part, respectively. In addition, you may fix said insulating film so that all of said exposure sides may be covered.

[0043]

The spacer 12 which has a lead extraction hole near a center and which consists of a synthetic resin, for example is arranged on said electrode group 3 in said armor can 1. The lid 13 which consists of metal like aluminum is airtightly joined to the upper end opening of said armor can 1 by laser welding. The opening of the drawing hole of a negative pole terminal is carried out near the center of said lid 13. The HAME tick seal of the negative pole terminal 14 is carried out to the hole 9 of said lid 13 through the insulation material made of glass or resin (not shown). Lead 15 is connected to said negative pole terminal 14 lower-end side, and the other end of this lead 15 is connected to the negative electrode 6 of said electrode group 3.

[0044]

In addition, the rechargeable lithium-ion battery concerning this invention is applicable not only like the square-shaped rechargeable lithium-ion battery mentioned above but a cylindrical shape rechargeable lithium-ion battery and the thin form rechargeable lithium-ion battery which uses a laminate film as an exterior member.

[0045]

As explained above, according to this invention, an electrode group begins to wind and it sets to a part for

an end and said positive/negative polar zone which winds and is located in an end end. Since the insulating film by which the fine particles which have the heat-resisting property of 500 degrees C or more were bound with binder resin to some or all of the exposure side in at least one charge collector is fixed, Even if said electrode group begins to wind, it penetrates a separator in an end and the portion around which it winds and which the exposure side of the charge collector of an end end, for example, a plus terminal, and the active material layer of the negative electrode counter through a separator and it produces a fine short circuit, the accident which results in hot generation of heat can be prevented.

[0046]

That is, although it is a very rare case, said electrode group begins to wind, a separator is penetrated in an end and the portion around which it winds and which the exposure side of the charge collector of an end end, for example, a plus terminal, and the active material layer of the negative electrode counter through a separator, and a minute internal short circuit is produced. Since the insulating film fixed to some or all of said exposure side has the structure where the fine particles which have the heat-resisting property of 500 degrees C or more were bound with binder resin, at this time, Melting of said insulating film by joule generation of heat accompanying said short circuit can be stopped with said fine particles, and expansion of a hole difference of the insulating film resulting from melting can be prevented. As a result, since the expressional area of the charge collector of a plus terminal which acts as a short circuit path between the charge collector of a plus terminal and the active material layer of the negative electrode is mostly maintainable in the state of an early fine short circuit, it can prevent that big current flows between positive/negative poles. Therefore, as mentioned above, the whole can realize a reliable rechargeable lithium-ion battery for the accident which results in generation of heat by prevention beforehand.

[0047]

Since the fine particles can fix to the exposure side of said charge collector the insulating film distributed more uniformly as fine particles which constitute said insulating film especially if mean particle diameter uses a thing of 30 micrometers or less, Spreading workability can stop effectively melting of said insulating film by joule generation of heat accompanying the short circuit which it was good and was mentioned above with said fine particles, and expansion of a hole difference of the insulating film resulting from melting can be prevented more certainly.

[0048]

Moreover, if the mixed ratio of said fine particles which constitute said insulating film, and said binder resin is set up so that said binder resin may be set to 5-35 to said fine particles 100 at a weight rate Since said fine particles can fix to the exposure side of said charge collector firmly the insulating film distributed by high density, melting of said insulating film by joule generation of heat accompanying the short circuit mentioned above can be stopped much more effectively with said fine particles, and expansion of a hole difference of the insulating film resulting from melting can be prevented still more certainly.

[0049]

[Working example]

With reference to a square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery as hereafter shown in drawing 1 which mentioned the work example of this invention above, it explains in detail.

[0050]

(Work example 1)

<Production of a plus terminal>

First, a LiCoO₂ powder 89 weight part with a mean particle diameter [as an active material] of 5 micrometers, the graphite powder (Lonza trade name;KS6) 8 weight part as an electric conduction filler, and the polyvinylidene fluoride resin (trade name by Kureha chemistry company;#1100) 3 weight part as a binder -- an N-methyl pyrrolidone 50 weight part -- a day -- sol -- [a bar and a bead mill / use and / and] It mixed and the active material content paste was prepared.

[0051]

moreover, an alumina fine-particles 100 weight part with a mean particle diameter of 0.5 micrometer and a polyvinylidene fluoride (PVdF) 15 weight part -- an N-methyl pyrrolidone 235 weight part -- a day -- sol -- the bar and the bead mill were used, it agitated and mixed, and the paste for insulating films was prepared.

[0052]

Subsequently, said active material content paste was coated, respectively to both sides except the both ends of aluminum foil which is said charge collector. In addition, it wound when considering it as an electrode group, and only one side of aluminum foil was coated near the end end. It continued, and began to wind when considering it as an electrode group, and said paste for insulating films was coated, respectively to the end and the exposure side of said aluminum foil which winds and counters with the negative electrode at the end end. Then, it was made to dry, the insulating film which is the active material layer and 5 micrometers in thickness whose one side thickness is 80 micrometers was formed in said aluminum foil, press and slit processing were given further, and the reel-like plus terminal was produced.

[0053]

<Production of the negative electrode>

In a graphite (Lonza trade name;KS15) 100 weight part, first, styrene / butadiene latex (trade name by Asahi Chemical Co., Ltd.;L1571, 48 weight % of solid content) 4.2 weight part, The solution (1 weight % of solid content) 130 weight part of carboxymethylcellulose (trade name;BSH12 by Daiichi Pharmaceutical Co., Ltd.) and the water 20 weight part were added, it mixed, and the paste was prepared. After having continued, having coated this paste in Cu foil which is a charge collector, drying and forming the active material layer whose one side thickness is 90 micrometers, press and slit processing were given and the reel-like negative electrode was produced.

[0054]

Subsequently, after inserting a product made from polyethylene fine porosity film between said positive/negative poles, it wound spirally with the winding machine, and it continued, this cylindrical thing was compressed by the pressure of 10kg/cm², and the flat-like electrode group was produced. Pull, and continue and said flat-like electrode group is inserted into the armor can made from aluminum which makes closed-end rectangle tubed. The square-shaped rechargeable lithium-ion battery of the structure shown in [drawing 1](#) and [drawing 2](#) which poured in through the inlet which carried out laser welding of the lid made from aluminum to the opening of said armor can, and carried out the opening of the nonaqueous electrolyte to said lid made from aluminum further, and were mentioned above by closing was assembled. In addition, the thing of the composition which did 1mol / L dissolution of 6 fluoridation phosphoric acid lithium (LiPF₆) was used for the mixed solvent which mixed ethylene carbonate and methylethyl carbonate by the volume ratio of 1:2 as said nonaqueous electrolyte.

[0055]

(Work examples 2-16)

15 sorts of square-shaped rechargeable lithium-ion batteries of the structure shown in drawing 1 and drawing 2 which were the same as that of a work example 1, and mentioned above the composition and the insulating film of a form which it begins to roll when considering it as an electrode group, and are shown in the following table 1 in an end and the exposure side of said aluminum foil which winds and counters with the negative electrode at the end end except having formed and fixed were assembled.

[0056]

In addition, in the work examples 13-16 using zeolite and titanium oxide as fine particles, after forming an active material layer in aluminum foil beforehand, brush coating was adopted and the coating of the paste for insulating films was performed.

[0057]

(Comparative example 1)

It began to wind when considering it as an electrode group, and it wound and the square-shaped rechargeable lithium-ion battery of the structure shown in drawing 1 which was the same as that of a work example 1, and was mentioned above at the end end except not forming an insulating film in the exposure side of aluminum foil which is the charge collector of an end, and the negative electrode and the plus terminal which counters was assembled.

[0058]

(Comparative example 2)

It began to wind when considering it as an electrode group, and it wound and the square-shaped rechargeable lithium-ion battery of the structure shown in drawing 1 which was the same as that of a work example 1, and mentioned above the composition and the insulating film of a form which are shown in the following table 1 in the exposure side of aluminum foil which is the charge collector of an end, and the negative electrode and the plus terminal which counters at the end end except having formed and fixed was assembled. Brush coating was used for the coating for forming an insulating film at this time.

[0059]

It continued and inserted in the exposed part of the charge collector of a plus terminal which an armor can is penetrated, and an electrode group rolls the exterior to a needle, and is located in an end end about the secondary battery of the acquired work examples 1-16 and comparative examples 1 and 2, and the active material layer of the negative electrode, and the short circuit was made to cause compulsorily. At this time, there is an exothermic preventive effect, and the case where melting was not accepted in the charge collector (aluminum foil) of nothing [an exothermic preventive effect] and a plus terminal in the case where melting is accepted in aluminum foil which is the charge collector of a plus terminal was *(ed) and evaluated. This result is written together to the following table 1.

[0060]

[Table 1]

	絶縁性被膜					発熱防止効果の有無
	粉体		バインダ樹脂	厚さ(μm)	粉体／樹脂の混合比率	
	種類	平均粒径(μm)				
実施例 1	アルミナ	0. 5	PVdF	5	100／15	有
実施例 2	アルミナ	1. 0	PVdF	15	100／10	有
実施例 3	アルミナ	1. 0	PVdF	35	100／10	有
実施例 4	アルミナ	1. 0	PVdF	50	100／15	有
実施例 5	アルミナ	1. 0	PVdF	75	100／20	有
実施例 6	アルミナ	2. 0	PVdF	60	100／20	有
実施例 7	アルミナ	3. 5	PVdF	50	100／15	有
実施例 8	球状アルミナ	0. 7	PVdF	45	100／15	有
実施例 9	球状アルミナ	0. 01	PVdF	30	100／15	有
実施例 10	シリカ	2. 0	PVdF	30	100／15	有
実施例 11	シリカ	2. 0	PVdF	70	100／15	有
実施例 12	雲霧状シリカ	0. 01	PVdF	70	100／15	有
実施例 13	ゼオライト	140*	フッ素樹脂	35	100／35	有
実施例 14	ゼオライト	320*	フッ素樹脂	35	100／5	有
実施例 15	酸化チタン	1. 5	PVdF	15	100／25	有
実施例 16	酸化チタン	1. 5	PVdF	40	100／25	有
比較例 1	なし	—	なし	—	—	無
比較例 2	なし	—	PVdF	10	0／100	無

*が付された数値の単位は、比表面積 (m²/g) を示す。

[0061]

[the secondary battery of work examples 1-16 using the thing of the structure where the fine particles which have the heat-resisting property of 500 degrees C or more as an insulating film so that clearly from said table 1 were bound with binder resin] It turns out that aluminum foil which is a charge collector does not fuse even if it makes the compulsive short circuit by needling cause, but it has the outstanding reliability and safety.

[0062]

On the other hand, the secondary battery of the comparative example 1 which does not form an insulating film in the exposure side of the charge collector of a plus terminal, of course If the compulsive short circuit by needling is made to cause in the comparative example 2 made from insulating resin with the insulating film insoluble to the electrolytic solution of only polyvinylidene fluoride (PVdF) even when an insulating film is fixed to the exposure side of the charge collector of a plus terminal It turns out that aluminum foil which is a

charge collector fuses and reliability and safety are inferior.

[0063]

In addition, the insulating film used for this invention can apply a plus terminal, a separator, and the negative electrode also to the rechargeable lithium-ion battery of the structure accumulated by turns.

[0064]

[Effect of the Invention]

As explained in full detail above, even if according to this invention an electrode group begins to wind and a short circuit arises between an end, the plus terminal which winds and is located at least in one side of an end end, and the negative electrode, a rechargeable lithium-ion battery with high reliability which can prevent beforehand the accident which results in hot generation of heat and safety can be offered.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The partial notch perspective view showing the square-shaped rechargeable lithium-ion battery concerning this invention.

[Drawing 2] The transverse cross section of the electrode group included in the secondary battery of drawing 1.

[Explanations of letters or numerals]

- 1 -- Armor can,
- 3 -- Electrode group,
- 4, 8 -- Charge collector,
- 5, 9 -- Active material layer,
- 6 -- Negative electrode,
- 7 -- Separator,
- 8a, 8b, 8c, 8d -- Exposure side of a positive electrode current collector,
- 10 -- Plus terminal,
- 11a, 11b, 11c, 11d -- Insulating film,
- 13 -- Lid,
- 14 -- Negative pole terminal.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The partial notch perspective view showing the square-shaped rechargeable lithium-ion battery concerning this invention.

[Drawing 2] The transverse cross section of the electrode group included in the secondary battery of drawing 1.

[Explanations of letters or numerals]

- 1 -- Armor can,
- 3 -- Electrode group,
- 4, 8 -- Charge collector,
- 5, 9 -- Active material layer,
- 6 -- Negative electrode,

7 -- Separator,

8a, 8b, 8c, 8d -- Exposure side of a positive electrode current collector,

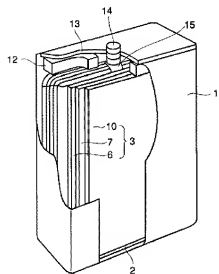
10 -- Plus terminal,

11a, 11b, 11c, 11d -- Insulating film,

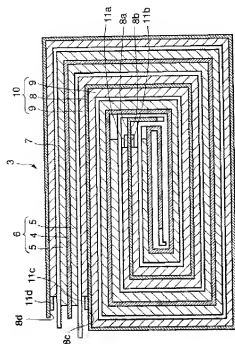
13 -- Lid,

14 -- Negative pole terminal.

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-63343

(P2004-63343A)

(43) 公開日 平成16年2月26日 (2004.2.26)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/40	H O 1 M 10/40	5 H O 1 7
H O 1 M 4/02	H O 1 M 4/02	5 H O 2 9
H O 1 M 4/64	H O 1 M 4/02	5 H O 5 0
	H O 1 M 4/64	A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特開2002-221878 (P2002-221878)	(71) 出願人	000003078
(22) 出願日	平成14年7月30日 (2002.7.30)		株式会社東芝
			東京都港区芝浦一丁目1番1号
		(74) 代理人	100058479
			弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100084618
			弁理士 村松 貞男
		(74) 代理人	100068814
			弁理士 坪井 淳
		(74) 代理人	100082196
			弁理士 橋本 良郎
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠

最終頁に続く

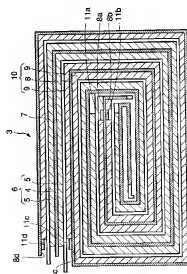
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】電極群の巻き始め端部および巻き終わり端部の少なくとも一方に位置する正極および負極の間で短絡が生じても高温の発熱に至る事故を未然に防止することが可能なリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】集電体8に活物質層9を形成した正極10および集電体4に活物質層5を形成した負極6をそれらの間にセパレータ7を介在して捲回した電極群3を備え、前記電極群3の巻き始め端部および巻き終わり端部に位置する前記正負極部分において、少なくとも一方の集電体における他方の極に対向する露出面の一部または全部に50.0℃以上の耐熱性を有する粉体がバインダ樹脂で結着された絶縁性被膜11a、11b、11c、11dを固定した。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項1】

集電体に活物質層を形成した正極および集電体に活物質層を形成した負極をそれらの間にセパレータを介して捲回した電極群を備え、
前記電極群の巻き始め端部および巻き終わり端部に位置する前記正負極部分において、少なくとも一方の集電体における露出面の一部または全部に500℃以上の耐熱性を有する粉体がバインダ樹脂で結着された絶縁性被膜を固定したことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】

前記粉体は、アルミナ、シリカ、ゼオライトおよび酸化チタンから選ばれる少なくとも1つの無機物粉体であることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。 10

【請求項3】

前記粉体は、平均粒径が30μm以下であることを特徴とする請求項1または2記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】

前記絶縁性被膜を構成する前記粉体と前記バインダ樹脂の混合比率は、重量割合で前記粉体100に対して前記バインダ樹脂が5～35であることを特徴とする請求項1ないし3いずれか記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】

前記絶縁性被膜は、5μm以上、前記活物質層の厚さ以下であることを特徴とする請求項1ないし4いずれか記載のリチウムイオン二次電池。 20

【請求項6】

前記粉体は、球状であることを特徴とする請求項1ないし5いずれか記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオン二次電池は、炭素材料のようなリチウムイオンをドーブ且つ脱ドーブが可能な物質を負極として使用し、正極にリチウムコバルト複合酸化物のようなリチウム複合酸化物を使用し、電池電圧が高く、高エネルギー密度を有し、さらに優れたサイクル特性を有する。 30

【0003】

前記リチウムイオン二次電池、例えば角形リチウムイオン二次電池は、帯状の正極集電体の両面に活物質層を形成した正極と、帯状の負極集電体の両面に活物質層を形成した負極とを、ポリエチレンフィルムのようなセパレータを介して捲回して電極群とし、この電極群の上下に絶縁体を載置した状態で容器に収納した構造を有する。なお、充電時にリチウムが析出して内部で短絡を生じるのを防止するために、正極にセパレータを介して対向する負極の幅および長さを大きくするのが一般的である。 40

【0004】

このようなリチウムイオン二次電池では、前記電極群の巻き始め端部および巻き終わり端部の少なくとも一方に位置する正極の集電体の露出面と負極の活物質層とがセパレータを介して対向する部分において、極めてまれなケースであるが、それら正負極がセパレータを貫通して短絡を生じ、高温の発熱に至る問題があった。

【0005】

本発明者らは、前記発熱に至った二次電池を解体し、その発熱部分を調べた結果、何らかの原因で薄いセパレータに傷が発生し、正極の集電体の露出面と負極の活物質層との間で小さな内部短絡が起き、そのジュール発熱によりセパレータがさらに損傷して大きな電流 50

が流れて、発熱に至ったものと推定するに至った。このような発熱は、正極の集電体材料であるアルミニウムをも溶解するほどの高温に達する場合があります、電池使用者に火傷を負わせる危険性がある。

【0006】

リチウムイオン二次電池において、発熱に至る事故が極めて稀であってもユーザにとっては重大で未然に回避することが切望されている。

【0007】

ところで、特開平7-130389号公報には帯状の金属箔の表裏両面に正極に対向する負極の長さが該正極より大きくなるように電極合剤が塗布された正極及び負極をセパレータを介して対向させて捲回してなる巻回電極体を有し、巻回電極体の巻き始め及び／又は巻き終わりに位置する負極又は正極の非対向部分の少なくとも一部に電解液に不溶の絶縁性樹脂を被覆することによって、前記被覆部分を外部との接触が絶たれた状態に維持するため、電池の充電時において電解液中のリチウムイオンとの反応に殆ど関与しない状態を保持して前記被覆部分へのリチウムイオンの拡散を防止したリチウムイオン二次電池のような非水電解液二次電池が開示されている。

【0008】

このような非水電解液二次電池において、巻回電極体の巻き始め及び／又は巻き終わりに位置する負極と正極との間で例えば比較的大きな電極片のような異物によるセパレータおよび絶縁性樹脂被膜の突き抜け等により短絡を生じる場合がある。このとき、前記被膜は絶縁性樹脂により作られているため、前記短絡に伴うジュール発熱により溶融してその絶縁機能が喪失され、同時にセパレータをも損傷し、大きな電流が流れて前述したような発熱事故に至る問題があった。

【0009】

一方、特開平10-241655号公報には正極、負極およびこれらの間に介在されるセパレータを備えた電池において、前記正極の活物質層および前記負極の活物質層の少なくとも一方に特定の比表面積を持つ絶縁性物質粒子とこの粒子向上を結合するバインダからなる絶縁性物質粒子集合体層を固定してセパレータを形成した電池が記載されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、電極群の巻き始め端部および巻き終わり端部の少なくとも一方に位置する正極および負極の間で短絡が生じても高温の発熱に至る事故を未然に防止することが可能なリチウムイオン二次電池を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明に係るリチウムイオン二次電池は、集電体に活物質層を形成した正極および集電体に活物質層を形成した負極をそれらの間にセパレータを介して捲回した電極群を備え、前記電極群の巻き始め端部および巻き終わり端部に位置する前記正負極部分において、少なくとも一方の集電体における他方の極に対向する露出面の一部または全部に50℃以上の耐熱性を有する粉体がバインダ樹脂で結着された絶縁性被膜を固定したことを特徴とするものである。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】

本発明のリチウムイオン二次電池は、集電体に活物質層を形成した正極および集電体に活物質層を形成した負極をそれらの間にセパレータを介して捲回した電極群を備える。この電極群は、例えば金属製外装部のような外装部材に非水電解液とともに収納されている。

【0014】

前記電極群の巻き始め端部および巻き終わり端部に位置する前記正負極部分において、少なくとも一方の集電体における露出面の一部または全部に500℃以上の耐熱性を有する粉体がバインダ樹脂で結着された絶縁性被膜を固定している。ここで、露出面の一部とは他方の極に対向する領域を少なくとも含むことを意味する。

【0015】

次に、前記正極、負極、セパレータ、非水系電解液および絶縁性被膜を説明する。

【0016】

1) 正極

この正極は、集電体の例えば両面に活物質および結着剤を含む活物質層を形成した構造を有する。なお、正極は集電体の片面に正極活物質層を担持させた構造であってもよい。

10

【0017】

前記集電体としては、例えばアルミニウム箔、アルミニウムメッシュ等を挙げることができる。

【0018】

前記活物質としては、エネルギー密度の高いリチウム複合酸化物が好ましい。具体的には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （ただし、 x は、電池の充電状態で異なり、通常は $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1.0$ である。）、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$ （ただし、 x 、 y 、 z は各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ の数を表す。）が挙げられる。リチウム複合酸化物は、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、コバルト、マンガンあるいはニッケル等の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所定の組成で混合粉砕し、酸素雰囲気下で600～1000℃の温度で焼成することにより得ることができる。

20

【0019】

前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）等を用いることができる。

【0020】

前記正極活物質層には、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等の導電剤を含有することを許容する。

【0021】

30

2) 負極

この負極は、集電体の例えば両面に活物質および結着剤を含む活物質層を形成した構造を有する。なお、負極は集電体の片面に負極活物質層を担持させた構造であってもよい。

【0022】

前記集電体としては、例えば銅、ニッケルの箔またはメッシュ等を挙げることができる。

【0023】

前記活物質は、リチウムをドーブ・脱ドーブできるものであればよく、例えばグラファイト類、コークス類（石油コークス、ピッチコークス、ニードルコークス等）、熱分解炭素類、有機高分子化合物の焼成体（フェノール樹脂等を適切な温度で焼成し、炭化したもの）あるいはポリアセチレン、ポリピロール等があげられる。

40

【0024】

前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、スチレン-ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース等の結着剤を含有することが好ましい。

【0025】

3) セパレータ

このセパレータとしては、例えば20～30μmの厚さを有するポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルム等を用いることができる。

【0026】

4) 非水系電解液

50

この非水電解液は、電解質を非水溶媒で溶解した組成を有する。

【0027】

電解質としては、例えば過塩素酸リチウム (LiClO_4)、四フッ化硼酸リチウム (LiBF_4)、六フッ化磷酸リチウム (LiPF_6)、六フッ化砒素酸リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、リチウムビス[5-フルオロ-2-オクト-1-ベンゼン-スルホナト(2-)]ポレート等を用いることができる。

【0028】

非水溶媒としては、例えば γ -ブチロラクトン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサソラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、アニソール、酢酸エステル、プロピオン酸エステル等を用いることができ、2種類以上混合して使用してもよい。

【0029】

前記非水溶媒中の前記電解質の濃度は、0.5モル/L以上にすることが好ましい。

【0030】

5) 絶縁性被膜

この絶縁性被膜は、500℃以上の耐熱性を有する粉体がバインダ樹脂で結着した構造を有する。

【0031】

前記粉体としては、例えばアルミナ、シリカ、ゼオライトおよび酸化チタンから選ばれる少なくとも1つの無機物粉体を挙げることができる。

【0032】

前記粉体は、平均粒径が30 μm 以下、より好ましくは0.005~5 μm であることが望ましい。前記粉体の平均粒径が30 μm を超えると、塗布工程での絶縁性被膜の形成が困難になるばかりか、電極群を作製する際に適した比較的薄い絶縁性被膜の形成が困難になる虞がある。

【0033】

前記粉体として球状のものを用いる場合には、塗布スラリーの流動性の向上や塗布装置の磨耗防止を図ることが可能になる。この球状粉体としては、アルミナやシリカなどが市販されている。

【0034】

前記バインダ樹脂としては、例えばポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)等を用いることができる。

【0035】

前記絶縁性被膜を構成する前記粉体と前記バインダ樹脂の混合比率は、重量割合で前記粉体100に対して前記バインダ樹脂が5~35であることが好ましい。前記バインダ樹脂の混合比率を5未満にすると、前記絶縁性被膜を塗布手段で形成する際の塗布性が低下したり、前記絶縁性被膜の強度が低下したり、前記集電体の露出面への前記絶縁性被膜の固定性が低下する虞がある。一方、前記バインダ樹脂の混合比率が35を超えると、前記絶縁性被膜に占めるバインダ樹脂量が多くなりすぎて正負極化での短絡に伴うジュール発熱による絶縁性被膜の溶融、損傷を防ぐことが困難になる虞がある。

【0036】

前記絶縁性被膜は、5 μm 以上、前記活物質層の厚さ以下の厚さを有することが好ましい。前記絶縁性被膜の厚さを5 μm 未満にすると、塗布ばらつきにより正負極間での短絡に伴うジュール発熱による絶縁性被膜の溶融、損傷を防ぐことが困難になる虞がある。一方、前記絶縁性被膜の厚さが活物質層の厚さを超えると、電極群を作製するための押入操作に支障をきたしたり、それら活物質層の電極群に占める割合が低下する虞がある。最も好ましい前記絶縁性被膜の厚さは、20~60 μm である。

【0037】

前記絶縁性被膜は、例えば次のような方法により形成される。

【0038】

前記粉体と前記バインダ樹脂を適切な溶媒、例えばN-メチルピロリドンに添加し、攪拌して前記バインダ樹脂を溶解すると共に前記粉体をバインダ樹脂溶解液に分散させて塗工スラリを調製する。つづいて、塗工スラリを前記電極群の巻き始め端部および巻き終わり端部に位置する前記正負極部分の少なくとも一方の集電体における露出面の一部または全部にスプレーするか、刷毛塗りした後、乾燥して絶縁性被膜を形成し固定する。

【0039】

なお、製造工程数の削減を図るために前記正極または負極の作製に際し、集電体に活物質および結着剤を含む塗工スラリを塗布する工程に引き続いて前記粉体およびバインダ樹脂を含む塗工スラリを集電体の露出面にスプレー法により塗布し、その後これらの塗工膜を乾燥して活物質層および絶縁性被膜を形成することが好ましい。

【0040】

次に、本発明に係るリチウムイオン二次電池、例えば角形リチウムイオン二次電池を図1および図2を参照して説明する。

【0041】

金属からなる有底矩形筒状をなし、例えばアルミニウムから作られる外装缶1は、例えば正極端子を兼ね、底部内面に絶縁フィルム2が配設されている。電極群3は、前記外装缶1内に収納されている。この電極群3は、図1および図2に示すように例えば銅箔のような集電体4の両面に活物質層5を形成した構造の負極6とセパレータ7と例えばアルミニウム箔のような集電体8の両面に活物質層9を形成した構造の正極10とを前記正極10が最外周に位置するように渦巻状に捲回した後、扁平状にプレス成形することにより作製したものである。なお、前記負極6は巻き始め端部付近において前記集電体4の外周のみに活物質層5が形成されている。また、前記正極10は巻き終わり端部付近において前記集電体8の内周のみに活物質層9が形成され、この箇所の集電体8外面部分で前記外装缶1の内面と直接接触している。

【0042】

前記電極群3の巻き始め端部および巻き終わり端部に位置する前記負極6および正極10の集電体4、8はいずれも活物質層5、9が形成されずに露出されている。500℃以上の耐熱性を有する粉体がバインダ樹脂で結着された絶縁性被膜11a、11b、11c、11dは例えば前記正極10の集電体8における露出面8a、8b、8c、8dの一部にそれぞれ固定されている。なお、前記絶縁性被膜は前記露出面の全部を覆うように固定してもよい。

【0043】

中心付近にリード取出穴を有する例えば合成樹脂からなるスペーサ12は、前記外装缶1内の前記電極群3上に配置されている。アルミニウムのような金属からなる蓋体13は、前記外装缶1の上端開口部に例えばレーザー溶接により気密に接合されている。前記蓋体13の中心付近には、負極端子の取出し穴が開口されている。負極端子14は、前記蓋体13の穴9にガラス製または樹脂製の絶縁材（図示せず）を介してハーメティックシールされている。前記負極端子14下端面には、リード15が接続され、かつこのリード15の他端は前記電極群3の負極6に接続されている。

【0044】

なお、本発明に係るリチウムイオン二次電池は前述した角形リチウムイオン二次電池に限らず、円筒形リチウムイオン二次電池、ラミネートフィルムを外装部材として用いる薄形リチウムイオン二次電池にも同様に適用できる。

【0045】

以上説明したように本発明によれば、電極群の巻き始め端部および巻き終わり端部に位置する前記正負極部分において、少なくとも一方の集電体における露出面の一部または全部に500℃以上の耐熱性を有する粉体がバインダ樹脂で結着された絶縁性被膜を固定して

いるため、前記電極群の巻き始め端部および巻き終わり端部の例えば正極の集電体の露出面と負極の活物質層とがセパレータを介して対向する部分でセパレータを貫通して微小短絡を生じても、高温の発熱に至る事故を防ぐことができる。

【0046】

すなわち、極めて稀なケースであるが、前記電極群の巻き始め端部および巻き終わり端部の例えば正極の集電体の露出面と負極の活物質層とがセパレータを介して対向する部分でセパレータを貫通して微小な内部短絡を生じる。このとき、前記露出面の一部または全部に固定された絶縁性被膜は50℃以上の耐熱性を有する粉体がバインダ樹脂で結着された構造を有するため、前記短絡に伴うジュール発熱による前記絶縁性被膜の溶融を前記粉体で食い止め、溶融に起因する絶縁性被膜の孔開きの拡大を防ぐことができる。その結果、正極の集電体と負極の活物質層との間の短絡パスとして作用する正極の集電体の表出面積を初期の微小短絡の状態にほぼ維持できるため、正負極間で大きな電流が流れるのを防止できる。したがって、前述したような全体が発熱に至る事故を未然に防止で、信頼性の高いリチウムイオン二次電池を実現できる。

【0047】

特に、前記絶縁被膜を構成する粉体として、平均粒径が30μm以下のものを用いれば、その粉体がより均一に分散された絶縁性被膜を前記集電体の露出面に固定できるため、塗布加工性が良好で前述した短絡に伴うジュール発熱による前記絶縁性被膜の溶融を前記粉体で効果的に食い止め、溶融に起因する絶縁性被膜の孔開きの拡大をより確実に防ぐことができる。

【0048】

また、前記絶縁性被膜を構成する前記粉体と前記バインダ樹脂の混合比率を重量割合で前記粉体100に対して前記バインダ樹脂が5～35になるように設定すれば、前記粉体が高密度で分散された絶縁性被膜を前記集電体の露出面に強固に固定できるため、前述した短絡に伴うジュール発熱による前記絶縁性被膜の溶融を前記粉体で一層効果的に食い止め、溶融に起因する絶縁性被膜の孔開きの拡大をさらに確実に防ぐことができる。

【0049】

【実施例】

以下、本発明の実施例を前述した図1に示すような角型非水電解液二次電池を参照して詳細に説明する。

【0050】

（実施例1）

<正極の作製>

まず、活物質としての平均粒径5μmのLiCoO₂粉末89重量部、導電フィラーとしてのグラファイト粉末（ロンザ社製商品名：KS6）8重量部および結着剤としてのポリフッ化ビニリデン樹脂（呉羽化学社製商品名：#1100）3重量部をN-メチルピロリドン50重量部にデイズルパーおよびビーズミルを用いて攪拌、混合して活物質含有ペーストを調製した。

【0051】

また、平均粒径0.5μmのアルミナ粉体100重量部およびポリフッ化ビニリデン（PVDF）15重量部をN-メチルピロリドン235重量部にデイズルパーおよびビーズミルを用いて攪拌、混合して絶縁性被膜用ペーストを調製した。

【0052】

次いで、前記集電体であるA1箔の両端を除く両面に前記活物質含有ペーストをそれぞれ塗工した。なお、電極群としたときの巻き終わり端部付近ではA1箔の片面のみ塗工した。つづいて、電極群としたときの巻き始め端部および巻き終わり端部で負極と対向する前記A1箔の露出面に前記絶縁性被膜用ペーストをそれぞれ塗工した。この後、乾燥させて前記A1箔に片面厚さが80μmの活物質層および厚さ5μmの絶縁性被膜を形成し、さらにプレス、スリット加工を施してリール状正極を作製した。

【0053】

<負極の作製>

まず、グラファイト（ロンザ社製商品名：K S 1 5）1 0 0重量部にスチレン／ブタジエンラテックス（旭化成社製商品名：L 1 5 7 1、固形分48重量%）4.2重量部、カルボキシメチルセルロース（第一製薬社製商品名：B S H 1 2）の水溶液（固形分1重量%）130重量部および水20重量部を添加し、混合してペーストを調製した。つづいて、このペーストを集電体であるC u箔に塗り、乾燥して片面厚さが90 μ mの活物質層を形成した後、プレス、スリット加工を施してリール状負極を作製した。

【0054】

次いで、前記正負極の間にポリエチレン製微多孔膜を挟んだ後、巻回機により渦巻き状に巻回し、つづいて、この円筒状物を10 kg / cm²の圧力で圧縮して偏平状電極群を作製した。ひきつづき、有底矩形筒状をなすアルミニウム製外装缶内に前記偏平状電極群を挿入し、前記外装缶の開口部にアルミニウム製蓋体をレーザ溶接し、さらに非水電解液を前記アルミニウム製蓋体に開口した注入口を通して注入し、封止することにより前述した図1および図2に示す構造の角型リチウムイオン二次電池を組立てた。なお、前記非水電解液としてはエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを1：2の体積比で混合した混合溶媒に六フッ化燐酸リチウム（L 1 P F₆）を1モル／L溶解した組成のものを用いた。

【0055】

（実施例2～16）

電極群としたときの巻き始め端部および巻き終わり端部で負極と対向する前記A 1箔の露出面に下記表1に示す組成、形態の絶縁性被膜を形成、固定した以外、実施例1と同様で、前述した図1および図2に示す構造の15種の角型リチウムイオン二次電池を組立てた。

【0056】

なお、粉体としてゼオライト、酸化チタンを用いた実施例13～16ではA 1箔に予め活物質層を形成した後、絶縁性被膜用ペーストの塗工を刷毛塗りを採用して行なった。

【0057】

（比較例1）

電極群としたときの巻き始め端部および巻き終わり端部で負極と対向する正極の集電体であるA 1箔の露出面に絶縁性被膜を形成しない以外、実施例1と同様で、前述した図1に示す構造の角型リチウムイオン二次電池を組立てた。

【0058】

（比較例2）

電極群としたときの巻き始め端部および巻き終わり端部で負極と対向する正極の集電体であるA 1箔の露出面に下記表1に示す組成、形態の絶縁性被膜を形成、固定した以外、実施例1と同様で、前述した図1に示す構造の角型リチウムイオン二次電池を組立てた。このとき、絶縁性被膜を形成するための塗工は、刷毛塗りを採用した。

【0059】

得られた実施例1～16および比較例1、2の二次電池について、外部から針を外装缶を貫通して電極群の巻き終わり端部に位置する正極の集電体の露出部と負極の活物質層とに亘って差し込み強制的に短絡を起こさせた。このとき、正極の集電体であるA 1箔に溶融が認められる場合を発熱防止効果がなし、正極の集電体（A 1箔）に溶融が認められない場合を発熱防止効果があり、として評価した。この結果を下記表1に併記する。

【0060】

【表1】

	絶縁性被膜					発熱防止効果の有無
	粉体		バインダ樹脂	厚さ (μm)	粉体／樹脂 の混合比率	
	種類	平均粒径 (μm)				
実施例 1	アルミナ	0. 5	PVdF	5	100／15	有
実施例 2	アルミナ	1. 0	PVdF	15	100／10	有
実施例 3	アルミナ	1. 0	PVdF	35	100／10	有
実施例 4	アルミナ	1. 0	PVdF	50	100／15	有
実施例 5	アルミナ	1. 0	PVdF	75	100／20	有
実施例 6	アルミナ	2. 0	PVdF	60	100／20	有
実施例 7	アルミナ	3. 5	PVdF	50	100／15	有
実施例 8	球状アルミナ	0. 7	PVdF	45	100／15	有
実施例 9	球状アルミナ	0. 01	PVdF	30	100／15	有
実施例 10	シリカ	2. 0	PVdF	30	100／15	有
実施例 11	シリカ	2. 0	PVdF	70	100／15	有
実施例 12	雲霧状シリカ	0. 01	PVdF	70	100／15	有
実施例 13	ゼオライト	140*	フッ素樹脂	35	100／35	有
実施例 14	ゼオライト	320*	フッ素樹脂	35	100／5	有
実施例 15	酸化チタン	1. 5	PVdF	15	100／25	有
実施例 16	酸化チタン	1. 5	PVdF	40	100／25	有
比較例 1	なし	—	なし	—	—	無
比較例 2	なし	—	PVdF	10	0／100	無

*が付された数値の単位は、比表面積 (m^2/g) を示す。

【0061】

前記表 1 から明らかなように絶縁性被膜として 500℃ 以上の耐熱性を有する粉体がバインダ樹脂で結着された構造のものをを用いた実施例 1～16 の二次電池は、針刺しによる強制短絡を起こさせても集電体である A1 箔が溶融せず、優れた信頼性、安全性を有することがわかる。

【0062】

これに対し、正極の集電体の露出面に絶縁性被膜を形成しない比較例 1 の二次電池は勿論、正極の集電体の露出面に絶縁性被膜を固定した場合でも、その絶縁性被膜がポリフッ化ビニリデン (PVdF) のみの電解液に不溶の絶縁性樹脂から作られる比較例 2 では針刺しによる強制短絡を起こさせると、集電体である A1 箔が溶融し、信頼性、安全性が劣ることがわかる。

【0063】

なお、本発明に用いる絶縁性被膜は正極、セパレータ、負極を交互に積み重ねる構造のリチウムイオン二次電池にも適用することが可能である。

【0064】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば電極群の巻き始め端部および巻き終わり端部の少な

くとも一方に位置する正極および負極の間で短絡が生じても高温の発熱に至る事故を未然に防止することが可能な信頼性、安全性の高いリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る角形リチウムイオン二次電池を示す部分切欠斜視図。

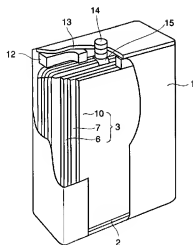
【図 2】 図 1 の二次電池に組み込まれる電極群の横断面図。

【符号の説明】

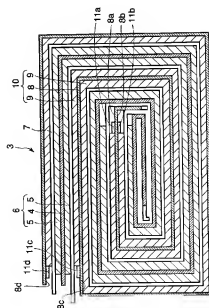
- 1 … 外装缶、
- 3 … 電極群、
- 4, 8 … 集電体、
- 5, 9 … 活物質層、
- 6 … 負極、
- 7 … セパレータ、
- 8 a, 8 b, 8 c, 8 d … 正極集電体の露出面、
- 10 … 正極、
- 11 a, 11 b, 11 c, 11 d … 絶縁性被膜、
- 13 … 蓋体、
- 14 … 負極端子。

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(74)代理人 100070437

弁理士 河井 将次

(72)発明者 溝川 将

神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 中西 和彦

神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 橋本 稔

神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内

F ターム(参考) 5H017 AM03 AS10 BB08 CC01 EE01 EE05 EE07 HH01 HH03 HH08

5H029 AJ12 AK03 AL06 AL07 AL08 AL16 AM02 AM03 AM04 AM05

AM07 BJ02 BJ14 CJ07 CJ08 CJ22 DJ16 EJ04 EJ05 EJ12

HJ01 HJ04

5H050 AA15 BA17 CA08 CB07 CB08 CB09 CB20 CB21 DA04 DA09

DA11 EA09 EA12 EA23 EA24 EA28 FA05 FA17 GA10 GA22

HA01 HA04